

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59776

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/40	NET			
18/08	NGN			
77/46	NUL			
C 0 8 J 9/02	CFF			
9/14	CFF			

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-192721

(22) 出願日 平成7年(1995)7月28日

(31) 優先権主張番号 283012

(32) 優先日 1994年7月29日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591035368

エアー・プロダクツ・アンド・ケミカル
ス・インコーポレーテッドAIR PRODUCTS AND CH
EMICALS INCORPORATE
Dアメリカ合衆国、18195-1501、ペンシル
バニア州、アレタウン、ハミルトン、ブ
ールバード、7201

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタンフォームを製造するためのポリエーテルシリコーン界面活性剤

(57) 【要約】

【課題】 シロキサン主鎖および平均分子量が2250であるポリエーテル側基を有するシリコーン界面活性剤の提供。

【解決手段】 本発明の界面活性剤は一般式
MD_xD'_yM

(式中、Mは(CH₃)₃SiO_{1.5}またはR(CH₃)₂SiO_{1.5}であり、Dは(CH₃)₂SiO_{1.5}であり、D'は(CH₃)₂(R)SiO_{1.5}であり、x+yは94~150であり、x/y比は13.5~18であり；MおよびD'の上記式において、Rは平均原子質量が1,500~3,000の範囲である-C₆H₄-O-(C₂H₄O)_n-(C₂H₄O)_a-R'部分を有するC₆H₄-開始ポリエーテルから誘導されたポリエーテル含有置換基であり、ここでnは3~4であり、aはエチレンオキシド基がポリエーテルの30~55重量%を構成するような数であり、bはプロピレンオキシド基がポリエーテルの45~70重量%を構成するような数であり、そしてR'はH、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または-C(O)CH₃である)を有する物質からなる。

Applicants: Takahiro Tanaka
Title: Low Air-Permeability Flexible
Polyurethane Foam Block, and...
U.S. Serial No. not yet known
Filed: July 23, 2003
Exhibit 9

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

MD₂D', M(式中、Mは(CH₃)₃SiO_{1/2},またはR(CH₃)₂SiO_{1/2}であり、Dは(CH₃)₂SiO_{1/2}であり、D'は(CH₃)(R)SiO_{1/2}であり、

x+yは94~150であり、

x/y比は13.5~18であり; MおよびD'の上記式において、Rは平均原子質量が1,500~3,000の範囲である-C₂H₅、O(C₂H₄O)、(C₂H₄O)、R''部分を有するC₂H₅。-開始ポリエーテルから誘導されたポリエーテル含有置換基であり、ここでnは3~4であり、

aはエチレンオキシド基がポリエーテルの30~55重量%を構成するような数であり、

bはプロピレンオキシド基がポリエーテルの45~70重量%を構成するような数であり、そしてR''はH、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または-C(O)CH₃である)を有する物質の組成物。

【請求項2】 前記組成物が希釈剤と混合される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 希釈剤がジプロピレングリコールである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 xが70~141であり、yが4~1であるが、但しx+yは94~150である請求項2記載の組成物。

【請求項5】 xが約82であり、yが約6であるが、但しx+yは94~150である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 ポリエーテル含有置換基Rが約2250の平均原子質量を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 ポリオール、有機ポリイソシアネート、少なくとも1種のウレタン触媒、発泡剤、シロキサン-オキシアルキレンコポリマー-気泡安定剤を含有するポリウレタンフォーム組成物において、シロキサン-オキシアルキレンコポリマーが一般式MD₂D', M(式中、Mは(CH₃)₃SiO_{1/2},またはR(CH₃)₂SiO_{1/2}であり、Dは(CH₃)₂SiO_{1/2}であり、D'は(CH₃)(R)SiO_{1/2}であり、

x+yは94~150であり、

x/y比は13.5~18であり; MおよびD'の上記式において、Rは平均原子質量が1,500~3,000の範囲である-C₂H₅、O(C₂H₄O)、(C₂H₄O)、R''部分を有するC₂H₅。-開始ポリエーテルから誘導されたポリエーテル含有置換基であり、ここでnは3~4であり、

aはエチレンオキシド基がポリエーテルの30~55重

量%を構成するような数であり、

bはプロピレンオキシド基がポリエーテルの45~70重量%を構成するような数であり、そしてR''はH、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または-C(O)CH₃である)を有することを特徴とする前記ポリウレタンフォーム組成物。

【請求項8】 ポリオールおよび有機ポリイソシアネートを少なくとも1種のウレタン触媒、発泡剤およびシロキサン-オキシアルキレンコポリマー-気泡安定剤の存在下で反応させてポリウレタンフォームを製造する方法において、一般式

MD₂D', M(式中、Mは(CH₃)₃SiO_{1/2},またはR(CH₃)₂SiO_{1/2}であり、Dは(CH₃)₂SiO_{1/2}であり、D'は(CH₃)(R)SiO_{1/2}であり、

x+yは94~150であり、

x/y比は13.5~18であり; MおよびD'の上記式において、Rは平均原子質量が1,500~3,000の範囲である-C₂H₅、O(C₂H₄O)、(C₂H₄O)、R''部分を有するC₂H₅。-開始ポリエーテルから誘導されたポリエーテル含有置換基であり、ここでnは3~4であり、

aはエチレンオキシド基がポリエーテルの30~55重量%を構成するような数であり、

bはプロピレンオキシド基がポリエーテルの45~70重量%を構成するような数であり、そしてR''はH、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または-C(O)CH₃である)を有するシロキサン-オキシアルキレンコポリマーを気泡安定剤として使用することを特徴とする前記製造法。

【請求項9】 請求項8記載の方法により製造されたポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリコン界面活性剤、さらに詳しくはシロキサン主鎖およびオキシアルキレン側基を有するシリコンポリエーテル界面活性剤に関する。本発明の界面活性剤は極めて有効であり、均一な気泡構造および大きさを有する割れ(split)のないウレタンフォームを与える。

【0002】

【従来の技術】 ポリウレタンフォームの製造において、フォームが自己支持性で好ましくない気泡つぶれを生じないように製品を生成する化学反応が十分に完了するまでフォームを安定化するためには界面活性剤が必要である。ポリウレタンフォーム製造用シリコンポリエーテル界面活性剤は典型的には、シロキサン主鎖およびポリエーテル側基を有する物質である。これらには2つのタイプ、非加水分解性と加水分解性のものがある。ポリエ

ーテル側基がSi-C結合によりシロキサン主鎖に結合される非加水分解性界面活性剤は一般に高い効力を有するが通気性の良くない“密な”フォームを生成すると考えられている。ポリエーテル側基がSi-結合によりシロキサン主鎖に結合される加水分解性界面活性剤は一般に効力は良くないが良好な加工性を付与し、通気性の良いフォームを生成すると考えられている。

【0003】軟質スラブ材のポリウレタンフォームは2つの異なる方法、すなわち連続法または不連続法により製造される。連続法において、原料はミキサーを用いて連続的に供給され、移動コンベヤーの上に置かれる。コンベヤーに沿って、フォームは立上り、硬化し、フォームのブロックに切断される。不連続法において、原料は攪拌タンク中で混合され、大箱に注ぎ込まれる。すべてのフォーム用途においては最終のフォームに“割れ”がないことが要求される。割れはフォーム構造の結合性を弱めるフォームの気泡壁体間が破裂したものである。割れは変化した不均一な気泡構造および大きさを特徴とする弱くなった壁体によって生じると考えられている。

【0004】連続法において、界面活性剤は気体核形成部位を安定化し、立上るフォームを安定化し、そしてフォームの気泡構造を調節すると考えられている。割れは一般に、フォームが界面活性剤またはポリマーの網状結合の形成のいずれかにより安定化が十分でないとき、または過剰な時に生じると考えられている。連続法で使用する有効な界面活性剤は理論的に過剰の安定化をひき起こすことなくフォームを安定化する。典型的には、不連続法における機械混合は一般に連続法におけるもの程良くないため、不連続法の界面活性剤は良好な乳化性を有する。不連続法において原料が適度に相溶化されない時に割れが生じると考えられる。本発明者らは割れの原因の1つはフォームの製造に使用されるシリコーンポリエーテル界面活性剤の構造によるものであることを明らかにした。例えば、商業的に生産されたシリコーンポリエーテルは不連続法では割れをもたらすが、連続法ではもたらさない。

【0005】さらに、どちらかの方法に選択された特定のポリオールが改善された乳化性を有する界面活性剤を必要とすることもある。例えば、完全にプロピレンオキシドで製造されたポリオールは水への溶解度が低く、より良い乳化を要するため、より良く乳化する界面活性剤が必要であると思われる。また、塩素化溶剤が除去されるにつれて、新しい配合物中の水分は増加する。したがって、エチレンオキシド/プロピレンオキシドポリオール配合物は水分が増加するためより良い乳化剤を必要とする。

【0006】本発明のシリコーンポリエーテル界面活性剤は不連続法（箱一発泡）および連続法で製造されるタイプのウレタンフォームの製造において特に有用である。低開発国は工業用箱発泡法を使用している。“箱発

泡”なる用語は製造に使用される容器の形に由来する。箱は側面に底面との丁番が取り付けられるように構成され、それにより最終フォームを金型から容易に取り出すことができる。次に、フォームは種々の用途のために様々な大きさに切断される。典型的な工業用不連続箱発泡機の例はダウケミカル社が著作権を所有する「軟質ポリウレタンフォーム」（1991年）のRon HerringtonおよびKathy Hockの「軟質ポリウレタン」に記載されている。そのうち5.11-5.17は参考文献として本明細書に組込まれる。シリコーン界面活性剤の例は米国特許第4,147,847号に記載されている。この特許はポリウレタン組成物における割れの発生を減少させるある種のシロキサン-オキシアルキレンコポリマーシリコーン界面活性剤を開示している。ポリエーテル側基だけでなく環状シロキサン側基も有する他の界面活性剤は米国特許第4,855,379号に記載されている。

【0007】Prokaiらの米国特許第3,979,419号は単官能性シロキシ単位および二官能性シロキシ単位を含有するポリシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマーからなり；2モルの単官能性単位につき平均して約2～約20個のケイ素-結合されたシアノ含有エーテル基を有し、前記シアノ含有エーテル基は式-(O)-R'-OR''CN（式中、qは0または1であり、R'は3～8個の炭素原子を有する二価のアルキレンであり、そしてR''は2～4個の炭素原子を有する二価のアルキレンである）を有し；2モルの単官能性単位につき平均して約2～約30個のケイ素に結合された、有機基でキャップされたポリオキシアルキレンブロックを有し；前記コポリマーのポリオキシアルキレン含量の少なくとも75重量%はオキシエチレン単位で構成され；前記単官能性単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも2個のアルキルを有し；前記二官能性単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも1個のアルキルを有し；それぞれの単官能性および二官能性シロキシ単位のケイ素に結合された残りの有機基はアルキル、前記シアノ含有エーテル基または前記ポリオキシアルキレンブロックである有機シリコーン組成物を開示している。しかしながら、本発明のポリマーはProkaiの特許に記載のものとは構造的に異なる化合物である。Prokaiのはシアノ含有エーテル基を有するが、本発明のはそれを有しないからである。

【0008】Prokaiらの米国特許第3,979,420号は単官能性シロキシ単位(M₁)、2モルのM₁につき平均して約10～200個の二官能性ジアルキルシロキシ単位、式-(O)-R'-OR''CN（式中、qは0または1であり、R'は3～8個の炭素原子を有する二価のアルキレンであり、そしてR''は2～4個の炭素原子を有する二価のアルキレンである）を有する平均して約2～約100個のケイ素に結合されたシアノ含有エーテル基(O)、および平均して約2～約30個のケイ素に結合

された、有機基でキャップされたポリオキシアルキレンブロック(E)を含有するポリシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマーからなり、前記コポリマーのポリオキシアルキレン含量の約20~約65重量%はオキシエチレン単位で構成され、前記 M_n 単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも2個のアルキルを有し、 M_n の残りの有機基はアルキル、OまたはEであり、前記コポリマーはまた二官能性モノアルキルシロキシ単位を含有し、それぞれそのケイ素原子に結合された残りの有機基はOまたはEである有機シリコン組成物を開示している。本発明のポリマーはProkaiが開示したものとは構造的に異なる。ProkaiはCN含有化合物を開示しているが本発明はそれを含まないからである。

【0009】Litteralらの米国特許第3,980,688号はポリオキシアルキレンポリエーテル混合物、ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマー、前記混合物を使用する前記コポリマーの無溶剤製造法、気泡安定剤として前記コポリマーを使用する軟質ポリエーテルポリウレタンフォームの製造法およびそれにより製造されたフォームを開示している。しかしながら、Litteralは組成物の一部として環状構造を開示しているが本発明はそれを含まない。

【0010】Prokaiらの米国特許第4,016,000号はポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマーからなり、ポリシロキサブロックはトリアルキルシロキシで末端がブロックされ、反復する二官能性ジアルキルシロキシモノマー単位を反復する二官能性シアノアルキル-アルキルシロキシまたはシアノアルコキシアルキルシロキシモノマー単位と組合わせて含有し、ジアルキルシロキシ単位とシアノ置換シロキシ単位のモル比は約10~200:3~100であり、ポリシロキサンポリオキシアルキレンブロックはSi-CまたはSi-O-C結合により結合され、そしてポリオキシアルキレンブロックのオキシアルキレン単位の約20~約65重量%はオキシエチレン単位で構成される有機シリコンポリマーを開示している。本発明のブロックコポリマーは軟質のポリエーテルポリオールを基材とするポリウレタンフォームの有効な安定剤であり、難燃化フォームの製造において特に有利である。前記ブロックコポリマーの製造において有用な特定の類のシアノ置換ポリアルキルシロキサン水素化物もまた提供される。本発明はシアノ置換構造の使用を教示していない。

【0011】Kannerらの米国特許第4,018,723号は単官能性シロキシ単位(M_n)、二官能性シロキシ単位(D_n)、2モルの M_n につき平均して約2~100個のケイ素に結合されたモルホリノ含有基(O)、および2モルの M_n につき平均して2~約30個のケイ素に結合された、有機基でキャップされたポリオキシアルキレンブロック(E)を含有するポリシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマーからなり、 M_n に包含される単

官能性単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも2個のアルキルを有し、 D_n に包含される二官能性単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも1個のアルキルを有し、そして前記単官能性および二官能性シロキシ単位のケイ素に結合された残りの有機基はアルキル、OまたはEである有機シリコン組成物を開示している。

【0012】Prokaiらの米国特許第4,045,381号は三官能性 $RSiO_{3/2}$ シロキシ単位を含有するシアノ変性ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマーおよび気泡を安定化する成分として前記コポリマーが使用される軟質ポリエーテルウレタンフォームの製造法を開示している。本発明はシアノ変性構造を教示していない。Prokaiらの米国特許第4,107,068号はアクリロニトリルでキャップされたポリオキシアルキレン化合物、前記化合物の対応する基で変性されたシロキサンポリマー、前記シロキサンポリマーを含有する溶剤組成物、気泡安定剤として前記シロキサンポリマーを使用するポリウレタンフォームの製造法、および前記方法により製造されたフォームを開示している。本発明はアクリロニトリル変性化合物を開示していない。

【0013】Kannerらの米国特許第4,110,271号はフォーム製造の界面活性剤として特定のスルホラニルオキシアルキル置換ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンポリマーを使用する難燃化フォームなどのポリウレタンフォームの製造法を開示している。このポリマーは化学的に組合わされた単官能性シロキシ単位(M_n)および二官能性シロキシ単位(D_n)からなり、2モルの M_n につき平均して約2~約100個のケイ素に結合されたスルホラニルオキシアルキル基(O)および平均して約2~約30個のケイ素に結合されたポリオキシアルキレンブロック(E)を有する。 M_n 単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも2個のアルキルを有し、 D_n 単位はそれぞれそのケイ素原子に結合された少なくとも1個のアルキルを有し、そして前記 M_n および D_n 単位のケイ素に結合された残りの基はアルキル、WまたはEである。フォーム製造のポリオール反応体がポリエーテルポリオールである場合、ポリマーは10~200個のジアルキルシロキシ単位および2~100個のO基を含有し、そしてEのポリオキシアルキレン含量の20~75重量%はオキシエチレンで構成される。ポリオール反応体がポリエステルポリオールである場合、ポリマーは0または20個以下のジアルキルシロキシ単位および2~20個のO基を含有し、そしてEのポリオキシアルキレン含量の少なくとも75重量%はオキシエチレンで構成される。本発明はスルホランの使用を教示していない。

【0014】Schilling, Jr.らの米国特許第4,242,466号は1分子につき2個の $CH_2=C(R)CH_2$ 末端基(ここで、Rは一価の炭化水素基である)を有する

ポリエーテルなどの有機エーテルを有機ヒドロシロキサンとヒドロシリル化反応条件下、白金触媒、好ましくは中性白金触媒の存在下で反応させて非常に有用な非加水分解性シロキサンプロックコポリマーを生成することを開示している。実質的にケイ素に結合された水素を含まない新規な非加水分解性線状ブロックコポリマーは線状ジヒドロポリ有機シロキサン反応体および線状エーテルまたはポリエーテルを用いて得られる。

【0015】Baskentらの米国特許第4,331,555号はAが単官能性トリメチルシロキシ単位 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]$ であり、Bが二官能性ジメチルシロキシ単位 $[(CH_3)_2SiO_{1/2}]$ であり、そしてCが二官能性有機メチルシロキシ単位 $[R(CH_3)SiO_{1/2}]$ （ここで、Rはシアノー、エーテル、ヒドロキシーまたはフェニル有機変性部位である）であり、各有機シロキサン組成物中におけるBとCの単位比が1～4であるモノマー単位A、BおよびCを含有する所定の低分子量（例えば400～1500）の有機シロキサン組成物を気泡安定剤として使用する低密度の軟質ポリウレタンフォームの製造法；このような有機シロキサン組成物の溶液；およびこのような方法により製造されたフォームを開示している。しかしながら、Baskentが開示した界面活性剤はD/D'比が6.7～13であるが、本発明のD/D'比は14～18である。

【0016】Baskentらの米国特許第4,367,291号は難燃性添加剤を用いて製造された軟質ポリウレタンフォームの可燃性はフォームを生成する反応混合物の中に特定の難燃性界面活性剤と特定の低分子量のポリオールを組合わせて加えることにより増大することを開示している。この特許の中で開示された界面活性剤のD/D'比は本発明のものよりかなり小さい。Blevins, IIらの米国特許第4,814,409号および同第4,855,329号は本発明が特定のポリシロキサンポリオキシアルキレン組成物およびポリエーテルポリウレタンフォームの製造における安定剤としてのそれらの使用について開示している。さらに詳しくは、本発明はポリシロキサンのケイ素原子からの側基として少なくとも2種のポリオキシアルキレンポリマーで置換されたポリシロキサン鎖を有する、このような組成物を提供する。

【0017】ポリシロキサン鎖は直鎖状または分枝状であり、ポリオキシアルキレンポリマーの重量を除いて、30,000までまたはそれ以上の平均分子量を有する。これらの組成物の顕著な特徴はポリオキシアルキレンポリマーの特定の選択である。ポリオキシアルキレンポリマー側基は少なくとも3種のポリオキシアルキレンポリマーとして与えられるのが好ましい。これらのポリオキシアルキレンポリマーの1つはオキシプロピレン単位だけで構成される。このポリオキシプロピレンは結合および末端キャップ(endcap)を除いて、約130～約1200の平均分子量を有する。他のポリオキシアルキ

レンポリマーはオキシエチレンおよびオキシプロピレン単位の両方で構成される。本発明は単一の側基だけ有するため、Blevinsの特許で開示された2つとは構造的に異なる。

【0018】Budnikらの米国特許第4,855,379号はポリウレタンフォーム製造用シリコン界面活性剤において有用な環状シロキサンを含有する新規なシロキサンポリエーテルポリマーを教示している。新規なポリマーはポリヒドリドシロキサンポリマーをビニル基を含有する環状ポリシロキサンおよびアリル開始ポリオキシアルキレンポリマーと白金触媒の存在下で反応させることにより製造される。得られるポリマー生成物は非常に有効であり、フォームの製造において界面活性剤として使用される場合、均一な通気性分布をフォームに与える。

【0019】Budnikらの米国特許第5,145,879号はシロキサン主鎖と、混合した高原子質量および低原子質量のオキシアルキレン側基とを有し、またこれらのポリエーテル側基はそれぞれ1,500～6,000および300～750の平均原子質量を有するシリコン界面活性剤を開示している。この発明の界面活性剤はポリウレタンフォーム組成物中で作用して、所定の範囲の界面活性剤濃度にわたって安定なフォームを与え、さらに比較的一定の通気性を有するフォーム製品を生成する。界面活性剤を含むポリウレタンフォーム組成物、界面活性剤を使用するポリウレタンフォームの製造法、およびその方法により製造されたポリウレタンフォームもまた開示され、特許請求されている。本発明は単一の側基だけを有する組成物を開示している。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】高い効力を有し、良好な加工性、例えばTDI/H₂Oの良好な乳化、フォームの割れを生じない良好な水溶性をもたらす非加水分解性シリコン界面活性剤が望まれる。本発明はこのような界面活性剤を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は優れた効率および望ましい加工性、例えばTDI/H₂Oの良好な乳化、フォームの割れを生じない良好な水溶性を与える非加水分解性シリコン界面活性剤を提供する。さらに、本発明のシリコン界面活性剤を用いて製造されたポリウレタンフォームは他の界面活性剤を用いて製造されたフォームよりもフォームの高さが良好であり、また良好な通気性を維持しながらより低い収縮率および鎮静速度を示した。

【0022】本発明の界面活性剤は一般式

MD_xD'_yM

（式中、Mは $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ または $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ であり、Dは $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ であり、D'は $(CH_3)(R)SiO_{1/2}$ であり、x+yは94～150で

あり、そして x/y 比は13.5~18である)を有する物質からなる組成物である。MおよびD'の上記式において、Rは C_3H_7 。一、開始ポリエーテルから誘導されたポリエーテル含有置換基であり、(1)平均原子質量が1,500~3,000の範囲である $-C_3H_7O(C_2H_4O)_n$ 、 $(C_3H_7O)_n$ 、R'部分からなる群より選択され、ここでnは3~4であり、aはエチレンオキシド基がポリエーテルの30~55重量%のアルキレンオキシド基を構成するような数であり、bはプロピレンオキシド基がポリエーテルの45~70重量%のアルキレンオキシド基を構成するような数であり、そしてR'はH、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または $-C(O)CH_3$ である。

【0023】本発明はまた、(a)ポリオール、(b)有機ポリジイソシアネート、(c)ポリウレタンフォームの製造用の少なくとも1種の触媒、(d)発泡剤、および(e)上記で定義されたようなシロキサン-オキシアルキレンコポリマー界面活性剤を含有するポリウレタンフォーム組成物に関する。さらに、本発明はポリウレタンフォームの製造用の少なくとも1種の触媒、発泡剤および上記で定義されたようなシロキサン-オキシアルキレンコポリマー界面活性剤の存在下でポリオールと有機ジイソシアネートを反応させることによりポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

【0024】本発明はまた、上記の方法を使用して製造されたポリウレタンフォームに関する。本発明の界面活性剤は一般式

$MD_nD'_m$ 、M

(式中、Mは $(CH_3)_3SiO_{1.5}$ 、または $R(CH_3)_3SiO_{1.5}$ であり、Dは $(CH_3)_3SiO_{1.5}$ であり、D'は $(CH_3)_2(R)SiO_{1.5}$ であり、 $x+y$ は94~150であり、そして x/y 比は13.5~18である)を有する物質からなる組成物である。MおよびD'の上記式において、Rは C_3H_7 。一、開始ポリエーテルから誘導されたポリエーテル含有置換基であり、(1)平均原子質量が1,500~3,000の範囲である $-C_3H_7O(C_2H_4O)_n$ 、 $(C_3H_7O)_n$ 、R'部分からなる群より選択され、ここでnは3~4であり、aはエチレンオキシド基がポリエーテルの30~55重量%のアルキレンオキシド基を構成するような数であり、bはプロピレンオキシド基がポリエーテルの45~70重量%のアルキレンオキシド基を構成するような数であり、そしてR'はH、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または $-C(O)CH_3$ である。

【0025】上記で定義されたような広範囲の本発明の化合物の中には幾つかの好ましい物質がある。平均原子質量が1,500~3,000の範囲であるポリエーテル含有置換基Rは好ましくは約40重量%のエチレンオキシド基を含有し、平均原子質量が約2,250である $-C_3H_7O(C_2H_4O)_n$ 、 $(C_3H_7O)_n$ 、R'部分である。R'

は好ましくは $-C(O)CH_3$ である。ポリアルキレンオキシド側基を有する非加水分解性シリコン界面活性剤の合成法はよく知られている。例えば、米国特許第4,147,847号および同第4,855,379号において開示されており、これらは参考文献として本明細書に組込まれる。

【0026】典型的には、本発明の界面活性剤は一般式 $M(*)D_nD'_m$ 、M(*)のポリヒドリドシロキサンを適当に選択されたアリルオキシアルキレンポリエーテルのブレンドと、クロロ白金酸のようなヒドロシリル化触媒の存在下で反応させることにより製造される。ポリヒドリドシロキサンの式において、M(*)は $(CH_3)_3SiO_{1.5}$ 、または $(CH_3)_2SiO_{1.5}$ であり、Dは上記で定義された通りであり、そしてD'は $(CH_3)_2SiO_{1.5}$ である。アリルオキシアルキレンポリエーテルは末端にビニル基を有し、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたは両方から誘導された複合単位を含有するポリエーテルである。反応物質は一般にトルエンまたはイソプロパノール(2-プロパノール)のような溶媒中で混合され、約70~85℃に加熱され、その後触媒を加え、約10~15℃の温度上昇が観測され、そして混合物は最後に試料採取され、アルコールおよび塩基を加えて発生した水素を測定することによりSi-H基について分析される。揮発性溶媒が使用される場合、これは真空中で除去される。

【0027】一般式 $M(*)D_nD'_m$ 、M(*)のポリヒドリドシロキサンは当該技術分野において公知の方法により製造される。M(*)が $(CH_3)_3SiO_{1.5}$ である場合、ヘキサメチルジシロキサンのようなアルキルジシロキサン、ポリヒドリドシロキサンポリマー、およびオクタメチルシクロテトラシロキサンのようなアルキルシクロシロキサンを硫酸のような強酸の存在下で反応させる。M(*)が $(H)(CH_3)_2SiO_{1.5}$ である場合、ジヒドリドテトラメチルジシロキサンのようなヒドリアルキルジシロキサン、ポリヒドリドシロキサンポリマー、およびオクタメチルシクロテトラシロキサンのようなアルキルシクロシロキサンを硫酸のような強酸の存在下で反応させる。

【0028】ポリエーテルとも呼ばれるアリルオキシアルキレンポリエーテルも同様に、当該技術分野において公知の方法により製造される。場合により1-位または2-位に置換基を有するアリルアルコールを酸または塩基の存在下でエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたは両方と混合して末端にヒドロキシル基を有する所望のポリエーテルを生成する。これは典型的には、それぞれハロゲン化メチルまたは無水酢酸のようなアルキル化剤またはアシル化剤とさらに反応させてアルコキシまたはアセチル末端基を得ることによりキャップされる。もちろん、アルコキシ基、アルキル基またはアリール基を含む、他の末端キャップを使用することもできる。さら

に、本発明のシリコン界面活性剤は様々な希釈剤を用いて希釈することができる。好ましい希釈剤はジプロピレングリコールである。希釈された界面活性剤は通常の使用量で最適な効果をもたらす濃度である。この濃度は配合、用途、利用する計量装置の容量および最終生成物の粘度に依存する。

【 0 0 2 9 】 本発明の界面活性剤は当該技術分野で知られている方法によるポリウレタンフォームの製造において使用される。本発明の界面活性剤を使用してポリウレタンフォームを製造する場合、ポリイソシアネートと反応させてウレタン結合を与えるために 1 種以上のポリオール、好ましくはポリエーテルポリオールが使用される。このようなポリオールは典型的には、1 分子につき平均して 2.1 ~ 3.5 個のヒドロキシル基を有する。ポリウレタンフォーム組成物の 1 成分として適当なポリオールの例はポリアルキレンエーテルおよびポリエステルポリオールである。好ましいポリアルキレンエーテルポリオールにはポリ（エチレンオキシド）およびポリ（プロピレンオキシド）ポリマーのようなポリ（アルキレンオキシド）ポリマー、並びにジオールおよびトリオール、例えばとりわけエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリトリール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパンおよび同様の低分子量のポリオールなどの多価アルコール化合物から誘導された末端ヒドロキシル基を有するコポリマーが含まれる。

【 0 0 3 0 】 本発明の実施においては、高分子量のポリエーテルポリオールを単独で使うことができる。また、二官能性物質、三官能性物質および／または異なる分子量もしくは異なる化学組成の物質からなる混合物のような高分子量のポリエーテルポリオールの混合物も使用することができる。有用なポリエステルポリオールにはジカルボン酸を過剰のジオールと、例えばアジピン酸をエチレングリコールまたはブタンジオールと反応させることにより、あるいはラク톤を過剰のジオールと、例えばカプロラク톤をプロピレングリコールと反応させることにより製造されたものが含まれる。

【 0 0 3 1 】 ポリエーテルおよびポリエステルポリオールの他に、マスターバッチすなわちプレミックス組成物はポリマーポリオールを含有してもよい。ポリマーポリオールはフォームの耐変形性を高めるために、すなわちフォームの耐力特性を高めるためにポリウレタンフォームで使用される。一般に、耐力を改善するために 2 つの異なるタイプのポリマーポリオールが使用される。グラフトポリオールと呼ばれる第 1 のタイプはビニルモノマーとグラフト共重合されるトリオールからなる。通常、スチレンおよびアクリロニトリルがモノマーとして選択される。第 2 のタイプのポリ尿素、改質ポリオールはジ

アミンおよび TDI の反応により生成したポリ尿素分散液を含有するポリオールである。TDI が過剰に使用されるため、TDI が幾らかポリオールとポリ尿素の両方と反応する。この第 2 のタイプのポリマーポリオールにはポリオール中における TDI およびアルカノールアミンの現場重合により生成する PIPA ポリオールと呼ばれる変種がある。要求する耐力に応じて、ポリマーポリオールはマスターバッチのポリオール部分の 20 ~ 80 % を構成する。

【 0 0 3 2 】 ポリウレタンフォーム製品は当該技術分野でよく知られている適当な有機ポリイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート (TDI) および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を使用して製造される。2,4-および 2,6-TDI をそれぞれ単独で、またはそれらの商業的に入手できる混合物のように一緒に使用することが特に好適である。他の適当なイソシアネートは約 60 % の 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを他の異性および類似の高級ポリイソシアネートと共に含有する、商業的に“粗製 MDI”として、また PAPI としても知られているジイソシアネート混合物である。ポリイソシアネートおよびポリエーテルまたはポリエステルポリオールを部分的に予備反応させた混合物からなるこれらのポリイソシアネートの“ブレポリマー”もまた好適である。

【 0 0 3 3 】 ポリウレタンフォーム配合物中に存在する他の典型的な剤は架橋剤、例えばエチレングリコール、ブタンジオール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミンおよび／またはトリプロパノールアミン；発泡剤、例えば水、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタンおよび他の CFC や HFC；並びにポリウレタンフォームの分野でよく知られている第 3 級アミンおよび有機スズウレタン触媒、例えばトリエチレンジアミン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテルおよびオクタン酸第 1 スズである。もちろん、他の添加剤を使用して特定の性質をフォームに付与することもできる。その例としては、難燃剤、着色剤および硬化剤が挙げられる。

【 0 0 3 4 】 本発明のポリウレタンフォームは当該技術分野において公知の加工技術、特に“ワンショット”法を用いて製造することができる。この方法に従って、ポリイソシアネートおよびポリオールの反応を発泡作業と同時にこなうことによりフォーム製品が得られる。1 種以上の発泡剤、ポリオールおよび触媒成分との予備混合物としての反応混合物に界面活性剤を加えることが好都合な場合もある。

【 0 0 3 5 】 フォーム組成物の各成分の相対量はあまり厳密ではないことは理解されよう。ポリオールおよびポリイソシアネートはフォームを生成する配合物中で多量に存在する。混合物中のこれらの 2 成分の相対量は当該

技術分野でよく知られている。発泡剤、触媒および界面活性剤はそれぞれ、反応混合物を発泡させるのに足りる程度の量で存在する。触媒は触媒量で、すなわち適当な速度でウレタンを製造するため反応を触媒するのに必要な量で存在し、また界面活性剤は所望の性質を付与し、反応する気泡を安定化するのに十分な量で存在する。典型的な製造においては、ポリオール、界面活性剤、アミン触媒および発泡剤を互いに混合し、次にオクタン酸第 1 スズを攪拌しながら加え、最後にトルエンジイソシアネートを混入し、組成物を発泡および重合させた。

【0036】本発明に従って製造されたポリウレタンは従来のポリウレタンと同じ分野で使用することができる。例えば、本発明のフォームは裏打ち布、クッショ

塩化メチレン	15.0 phpp
Dabco TL アミン	0.14 phpp
界面活性剤	1.5 phpp
V230-056 ポリオール(Dow)	100.0 phpp
H ₂ O	6.0 phpp
Dabco T16	0.6 phpp
TDI	80.0 phpp

phpp=ポリオール 100 部あたりの部

【0039】1) 各フォームについてポリエチレンライナーを製造、14×14×14 インチの寸法を有する段ボール箱の中に入れた。

2) 一連のフォームについて、それぞれプレミックスを製造した。プレミックスはポリオール、水およびアミン触媒を含んだ。

3) プレミックスを紙コップに計り込み、シリコーン界面活性剤を加えた。

4) 個々のプラスチックビーカーにおいて、TDI (トルエンジイソシアネート) を計り、塩化メチレンを TDI に加えた。

5) Dabco T16 (エアプロダクト&ケミカル社から入手できる) を樹脂コップに加え、電気ミキサーを用いて 6,500 rpm で 10 秒間混合した。Dabco T16 はオクタン酸第 1 スズの 50% 希釈液である。

【0040】6) TDI/塩化メチレンビーカーの含有物を樹脂コップに注ぎ込み、すぐに 6 秒間混合した。

7) コップの含有物を混合するために電気ミキサーを始動する時にストップウォッチを始動した。

8) はねかけを避けるためコップのふちを箱の底にできるだけ近づけながら、混合物を箱に注ぎ込んだ。

9) コップに残留する物質を計った。

10) クリーム時間および吹出し時間を測定した。5 分後と 24 時間後に全立上りの高さを測定した。

【0041】11) 5 分後にフォームの高さを測定してから、フォームを 180°F のオープン中で少なくとも 20 分間最終硬化に付し、そして通風キャビネット中で一晩冷却してから切断した。

ン、マットレス、詰物、カーペット下敷、パッケージ、ガasket、シーラー、断熱材などの製造において有利に使用される。

【0037】

【実施例】下記の実施例において、有機金属化合物の取扱いを含むすべての反応を不活性雰囲気下で行なった。工業用試薬を、さらに精製することなく使用した。すべてのガラス器具を使用前に KOH/エタノール、水、希 HCl および水で連続的に洗浄し、オープン乾燥した。試験する本発明の界面活性剤が含まれるフォームは次の配合成分を用いて下記の手順に従って製造した。

【0038】

15.0 phpp
0.14 phpp
1.5 phpp
100.0 phpp
6.0 phpp
0.6 phpp
80.0 phpp

12) フォームの 2 インチの横断面をフォームの中心で、フォームに垂直に切断した。

13) フォームの残り半分的一方を水平に切断して厚さが 1 インチの下部、中心部および上部サンプルの試験片を得た。下部の試験片はフォームの下部より 2 インチ上で切断し、それぞれの試験片の層を 2 インチの間隔で分離した。

【0042】実施例 1

前記の方法に従ってシリコーン界面活性剤を製造した。界面活性剤を上記の配合物中で使用してポリウレタンフォームを製造した。界面活性剤が割れをもたらしたかどうかを見るために硬化フォームを検査した。その結果を表 1 に示す。

【表 1】

X/Y の関数としてのフォームの割れ

X/Y	割れ
12.9	あり
13.3	幾らかあり
14.0	なし
17.4	なし
17.8	なし

表中のデータは、X/Y 基の比が 13.3 より大きいと本発明のポリエーテルは割れのあるフォームをもたらさないことを示している。13.3 もしくはそれ以下の X/Y 比を有するポリエーテルの場合、得られるフォームに割れが生じる。

50 【0043】実施例 2

次のシリコーン界面活性剤を使用して実施例 1 の手順に従ってポリウレタンフォームを製造した。界面活性剤 A は重合度 (DP) が 220 であり、標的 D と D' の比が 11 であり、エチレンオキシド基とプロピレンオキシド基の比 (EO/PO) が 24/24 であり、そして EO/PO 側基を停止させる C(O)CH₃ 基を有するシリコーン界面活性剤である。界面活性剤を Dowanal EPH (ダウケミカル社から入手できる) で 50% に希釈した。

【0044】界面活性剤 B は DP が 99 であり、標的 D と D' の比が 14 であり、EO/PO 比が 24/24 であり、そして EO/PO 側基を停止させる C(O)CH₃ 基を有する本発明のシリコーン界面活性剤である。界面活性剤を Dowanal EPH で 50% に希釈した。界面活性剤 C は DP が 77 であり、標的 D と D' の比が 14 であり、EO/PO 比が 24/24 であり、そして EO/P

$$100 \times \frac{(5 \text{ 分後の最大高さ}) - (24 \text{ 時間後の最大高さ})}{(5 \text{ 分後の最大高さ})} = \text{収縮率}(\%)$$

を意味する。

【0048】「通気度」は 2×2×1 インチの寸法を有するフォームサンプルを 1 分間に 1 立方フィート通過する平均風量である。平均風量はフォームブロックの下部、中心部および上部サンプルについて測定する。「D-上部」はフォームブロックの上部から採取したフォーム試験片の密度 (kg/m³) である。「D-中心部」はフ

界面活性剤である。界面活性剤を Dowanal EPH で 50% に希釈した。

【0045】それぞれの界面活性剤を使用するフォームの性能を表 2 に示す。表 2 中の用語は次の意味を有する。「最大高さ」はフォームの立上り中に得られる最大高さである。「5 分後の最大高さ」はフォーム成分の混合を開始してから 5 分後のフォームの最大高さである。「24 時間後の最大高さ」はフォーム成分の混合を開始してから 24 時間後のフォームの最大高さである。

【0046】「鎮静率 (%)」は

【数 1】

$$100 \times \frac{(\text{最大高さ}) - (5 \text{ 分後の最大高さ})}{(\text{最大高さ})} = \text{鎮静率}(\%)$$

を意味する。

【0047】「収縮率 (%)」は

【数 2】

20 オームブロックの中心部から採取したフォーム試験片の密度 (kg/m³) である。「D-下部」はフォームブロックの下部から採取したフォーム試験片の密度 (kg/m³) である。

【0049】

【表 2】

シリコーン	最大高さ	5分後の最大高さ	24時間後の最大高さ	最大高さ	鎮静率(%)
A	430.24	413.11	406.25	448.51	3.9
B	434.29	411.20	406.15	451.74	5.3
C	431.81	408.97	401.59	450.47	5.2
	収縮率(%)	A-上部	A-中心部	A-下部	通気度
A	1.66	2.92	2.16	1.94	2.34
B	1.23	3.96	3.09	2.61	3.22
C	1.80	2.39	2.06	1.63	2.03
	D-上部	D-中心部	D-下部		
A	12.11	12.58	12.51		
B	11.48	12.48	11.94		
C	12.06	12.21	12.51		

界面活性剤 B は許容される総合特性を有するフォームを与え、また試験した他の界面活性剤 A および C と比較し

て優れた通気度およびフォームの高さをもたらす。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/053				
C 0 8 L 75/04	NGD			
//(C 0 8 G 18/40				
101:00)				

(71)出願人 590001418
 ダウ・コーニング・コーポレーション
 DOW CORNING CORPORA
 TION
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
 (番地なし)

(72)発明者 マイクル・アレン・スタンガ
 アメリカ合衆国ミシガン州48640. ミッド
 ランド. グレイストーンプレイス3471

(72)発明者 ジョン・ハーバート・フレイ
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州18011.
 アルバーテイス. コールトサークル3871

(72)発明者 ロバート・エフ・ホフマン
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州18103.
 アレントアウン. クラインストリート2972.
 ナンバー114エイ

(72)発明者 ロバート・エドワード・ステイブンス
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州18049.
 エメイアス. フランクドライブ839